Ueber die Einwirkung von Aldehyden

auf

Orthodiamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Friedrich Schuckmann
aus Bechtolsheim (Hessen).

Erlangen.
Druck von August Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.
1892.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen
Fakultät zu Erlangen.
Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinen geliebten Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0145

Bei den Untersuchungen der Einwirkungsprodukte der Aldehyde auf Orthodiamine gelangen wir zunächst auch zu der Frage, ob und wie Aldehyde auf Monamine einwirken. Wir wüssen darüber, dass dieselben mit primären und tertiären Basen Verbindungen eingehen. Bei den ersteren gelangen wir zu den Benzylidenverbindungen, deren einfachsten Representanten wir in dem Benzylidenanilin: $C_6H_5N = CH \cdot C_6H_5$ haben; bei den letzteren zu den Derivaten des Triphenylmethans, von denen das Leukomalachitgrün:

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

hier erwähnt sei. Es ist nun von weiterem Interesse, zu sehen, wie Aldehyde auf Diamine einwirken. Bei den Untersuchungen über Kondensationen in der Orthoreihe wurde Ladenburg u. a. auch zum Studium der zwischen Aldehyden und o-Diaminen stattfindenden Reaktionen geführt. Bei seinen diesbezüglichen Versuchen[1]) liess er einen Teil Orthotoluylendiamin mit mit zwei Teilen Benzaldehyd zusammentreten und erhitzte das Gemisch im Ölbade mehrere Stunden auf 180°. Die nach dem Erkalten erhaltene harte Masse führte er in das salzsaure Salz über, dessen Analysenresultate zu keiner bestimmten Formel führten; die Analyse der zugehörigen freien Base dagegen lieferte die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ und erklärte Ladenburg ihre Entstehung nach folgendem Schema:

---

[1]) Ber. XI 590.

$$C_7H_6\begin{matrix}/NH_2 + OCH \cdot C_6H_5\\ \backslash NH_2 + OCH \cdot C_6H_5\end{matrix} =$$

$$C_7H_6\begin{matrix}/N = CH \cdot C_6H_5\\ \backslash N = CH \cdot C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Er nannte die Base: Dibenzylidentoluylendiamin.

Bei diesem Produkt glaubte Ladenburg keine der Orthoreihe charakteristische Condensation zu erkennen, sondern dass auch Meta- und Paradiamine ähnliche Basen liefern könnten; doch dem war nicht so. Während die Orthodiamine beständige Verbindungen geben, zeigen jene basische Eigenschaften oder zersetzen sich mit Säuren in ihre Componenten, so dass sich weder Salze noch andere Derivate dieser Verbindungen darstellen lassen. Ladenburg gab den Körpern aus 1 Mol. o-Diamin und 2 Mol. Aldehyd den Namen Aldehydine. Was die Darstellung derselben betrifft, so sind von Ladenburg noch mehrfache Untersuchungen angestellt worden, bei denen er zu verschiedenen Methoden gelangte. Dem aus 1 Mol. o-Toluylendiamin und 2 Mol. Benzaldehyd entstandenen Tolubenzaldehydin schrieb Ladenburg folgende Formel zu:

$$C_7H_6\begin{matrix}/N\\ \backslash N\end{matrix}\!\!\times\!\!\begin{matrix}CH-C_6H_5\\ CH-C_6H_5\end{matrix}$$

indem er zugiebt, dass die Constitution der Aldehydine nach der Formel:

$$C_xH_y\begin{matrix}/N-CH \cdot R\\ \backslash N-CH \cdot R\end{matrix}$$

nicht wahrscheinlich sei.

Bei der weiteren Untersuchung, ob die Aldehydine:

$$C_7H_6\begin{matrix}/N\\ \backslash N\end{matrix}\!\!\times\!\!\begin{matrix}CH \cdot C_6H_5\\ CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

nicht einer schon bekannten, ihrer Constitution nach sicher festgestellten Körperklasse angehörten, hat Hinsberg gezeigt,[1]) dass das Tolubenzaldehydin zur Klasse

[1]) Ber. XIX. 2025 ff.

der Amidine, insbesondere der Anhydrobasen gehöre, und ist es demnach als benzyliertes Anhydrobenzdiamidotoluol aufzufassen.

Hinsberg stellt daher für das Tolubenzaldehydin folgende Formel auf:

$$C_7H_6 \begin{matrix} \diagup N{=}C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N{-}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Dass dieses eine benzylierte Anhydrobose ist, beweist Hinsberg durch folgenden Versuch. Anhydrobenzoyldiamidotoluol, welches durch Zusammenschmelzen von m. p. Toluylendiamin mit Benzoësäure entsteht, führte er mit Benzylchlorid in die Monobenzilverbindung über und fand, dass das hiebei entstehende Produkt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit Tolubenzaldehydin identisch war. Hinsberg schliesst daraus, dass die Aldehydine als substituierte Amidine aufzufassen sind und erklärt sich ihre Bildung in folgender Weise:

$$C_xH_y \begin{matrix} \diagup NH_2{+}OCH \cdot R \\ \diagdown NH_2{+}OCH \cdot R \end{matrix} =$$

$$C_xH_y \begin{matrix} \diagup N{=}C \cdot R \\ \diagdown N{-}CH_2 \cdot R \end{matrix} + 2H_2O.$$

Der Sauerstoff der Aldehydmolecüle tritt mit dem Wasserstoff der Amidogruppen unter Wasserabspaltung in Reaktion und es tritt zwischen dem einen Kohlenstoff des Aldehydrestes und dem Stickstoff der anderen Amidogruppe Ringbildung ein, eine Eigenschaft, die für die o-Diamine charakteristisch ist. Gleichzeitig wandert der Wasserstoff des schon erwähnten Aldehydrestes zum anderen und es tritt, wie aus der Konstitution zu ersehen zwischen C- und N-Doppelbindung ein.

Wenn Hinsberg sagt, dass die Aldehydine als substituierte Anhydrobasen aufzufassen seien, so ist es wohl hier am Platze einiges über Entstehung und Konstitution der Anhydrobasen zu erwähnen. Interessiert uns auch hier besonders ihre Entstehung direkt aus

Orthodiaminen, so möge doch angeführt werden, dass Hobrecker und Hübner[1]) die Anhydrobasen darstellten, indem sie die Säureanilide der Orthonitroaniline mit Zinn und Salzsäure reduzierten, wobei die NO_2-Gruppe unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zur Amidogruppe reduziert wird.

Der Vorgang ist folgender:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH \cdot CO \cdot C_6H_5\\ NO_2\end{matrix} + 6H =$$

o-Nitroacetanilid.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}C \cdot C_6H_5 + 3H_2O$$

Phenylenbenzenylamidin.

Dieselben Anhydrobasen lassen sich aber auch direkt aus den Orthodiaminen beim Erhitzen mit Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Phtalsäure etc. erhalten, indem die zunächst gebildeten Säureanilide[2]) Wasser abspalten.

$$C_6H_3 \cdot (CH_3)\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + HCOOH =$$

Toluylendiamin Ameisensäure

$$= C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}CH + 2H_2O$$

Methenyltoluylenamidin.

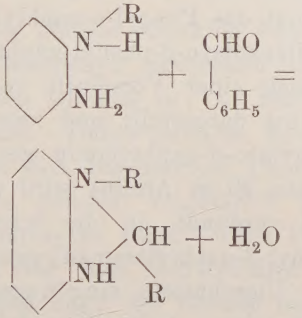
Bei den Versuchen Ladenburgs,[3]) diesen Körper herzustellen, gelangte er zu einem dicken Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Die Versuche, es zu reinigen, scheiterten; doch konnte er aus dem salzsauren Salz das Platindoppelsalz darstellen, dessen Zusammensetzung nach der Analyse auf die Formel $(C_8H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ stimmte. Es musste der Base demnach die Formel $C_8H_8N_2$ zukommen und der Prozess erklärt sich, wie die obige Gleichung zeigt.

---

[1]) Anal. 209. 339.
[2]) Ber. XIX. 1757.
[3]) Ber. XI 1123.

Einen weitern Beitrag über die Einwirknng der Aldehyde auf o-Diamine bietet die Arbeit von O. Fischer und L. Sieder,[1]) die uns zu Condensationsprodukten von Aldehyden auf am Stickstoff monsubstituierte Diamine führt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass unter Wasseraustritt 1 Mol. des Diamins mit 1 Mol. des Aldehyds in Reaktion tritt, wobei Basen gebildet werden, die sich von den Dihydroamidinen ableiten. Der Vorgang verläuft folgendermassen:

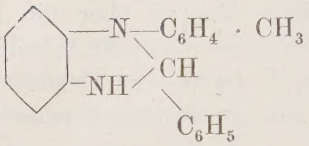


Diese so dargestellten Basen zeigen die Beständigkeit der Anhydrobasen; eine nähere Beschreibung der Darstellung derselben möge hier noch angeführt sein.

Bei der Einwirkung gleicher Moleküle Benzaldehyd und o-Amido-p-Ditolylamin trat Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade, nachdem man zuvor etliche Tropfen absol. Alkohol zugesetzt hatte, beendet wurde. Nach dem Erkalten der rötlichbraunen Lösung erhielt man eine rotgelbe Masse. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gelangte man mit Zuhilfenahme von Tierkohle zu weissen Nadeln. Für diese Base wurde die Formel mit folgender Konstitution aufgestellt:

---

[3]) Ber. XXIII. 3800.



Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. O. Fischer stellte ich nun weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Aldehyden auf monosubstituierte o-Diamine an und sollte das Phenyl-o-naphtylendiamin als zu untersuchendes Material dienen.

Man gewinnt das Phenyl-o-naphtylendiamin durch Reduktion des Benzolazo-β-phenyl-naphtylamins. Dieses letztere wird nach einer Vorschrift von Bamberger und Schiffelieu dargestellt und zwar gerade so wie diese das Phenylazo-β-naphtylamin gewannen. Diazobenzolchlorid (aus 20 gr Anilin) wird mit der gleichen Menge Alkohol verdünnt, in die warme alkoholische Lösung von Phenyl-β-naphtylamin (47 gr in 900—1000 ccm Alkohol) unter Umschütteln eingetragen. Man erhält daraus das Benzolazo-β-phenylnaphtylamin als rote metallisch glänzende Blättchen, welche bei der Reduktiou in Phenyl-o-naphtylendiamin und Anilin zerfallen:

Die Reduktion wurde auf folgende Weise ausgeführt:

10 gr des Azokörpers wurden mit 100 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt, und nach und nach 15—20 gr Zinnchlorür in 30 ccm Eisessig eingetragen. Es trat dabei weder völlige Lösung noch Entfärbung ein. Zu diesem Gemisch wurde nun bei Handwärme unter gutem Umschütteln Salzsäure zugegeben, bis der Farbstoff sich gelöst hatte und die rote Farbe in ein mattes violett übergegangen war. Nach einiger Abkühlung schied sich das salzsaure Salz in weissen Nädelchen ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, gewinnt man die freie Base, das Phenyl-

o-naphtylendiamin, daraus durch Fällen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther nach dem Verdunsten des letzteren als hellgelbe Krystalle, die sich noch aus Alkohol umkrystallisieren lassen.

Von diesem so gewonnenen Phenyl o-naphtylendiamin wurden zu den nachstehend angeführten Versuchen stets gleiche Moleküle desselben und des Aldehyds angewendet.

Phenyl-o-naphtylendiamin und Benzaldehyd.

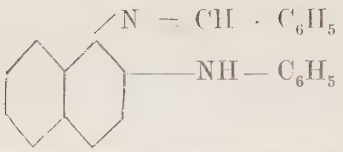
Bringt man gleiche Moleküle Phenyl-o-naphtylendiamin und Benzaldehyd zusammen und setzt einige Tropfen absoluten Alkohol zu, so tritt keine wesentliche Reaktion ein. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich das Gemisch ziemlich schnell und man erhält eine gelblich rotgefärbte Flüssigkeit, die etwas grüne Fluorescenz zeigt. Noch kurze Zeit weiter erwärmt, schied sich nach dem Erkalten der Lösung ein gelber Krystallbrei aus; der Geruch nach Benzaldehyd war fast ganz verschwunden. Durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol ging diese Krystallmasse in schwefelgelbe, prismatische Nadeln über, die sich auch in Benzol, Äther und Eisessig lösen und einen Schmelzpunkt von 136° zeigen. Diese Krystalle wurden sorgfältig getrocknet und ergaben analysiert für:

C = 85,59 %
H = 5,42 %
N = 8,84 %

Berechnet ist für $C_{23}H_{18}N_2$

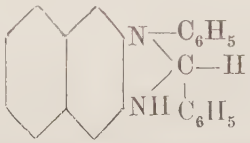
C = 85,71 %
H = 5,59 %
N = 8,7 %.

Es scheint hier die Benzylidenverbindung des Phenyl-o-naphtylendiamins mit folgender Constitution vorzuliegen:



β-Phenyl-α-benzylidennaphtylendiamin

und zwar desswegen, weil beim Erhitzen mit Säuren z. B. Schwefelsäure der Geruch nach Aldehyd wieder auftritt; die andere Möglichkeit, dass sich ein Körper in der von O. Fischer und L. Sieder angegebenen Weise mit folgender Constitution:



bildete, ist wegen seiner Unbeständigkeit nicht anzunehmen.

Durch längeres Erwärmen des Gemisches von Benzaldehyd und Phenyl-o-naphtylendiamin auf dem Wasserbade, indem man öfter wieder etwas absol. Alkohol zugab, sowie auch durch mehrfaches Umkrystallisieren des oben erwähnten Produkts erhielt man fast vollständig weisse Nadeln, die sich sternförmig oder auch strahlig halbkugelig zusammenlagerten und nicht selten schöne prismatische Formen zeigten. In alkoholischer Lösung zeigten sie entgegen dem ersten Produkt blaue Fluorescenz. Diese Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 142 — 143 ° liegt, sind in Wasser fast gar nicht, in Salzsäure und Schwefelsäure etwas, in Äther, Eisessig, Alkohol und Benzol, so wie in einem Gemisch der letzteren leicht löslich.

Bei 100 ° getrocknet lieferte die Analyse folgende Resultate:

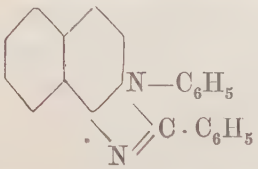
I. C = 86,15 % H = 5,58 % N = 8,79 %
II. C = 86,02 % H = 5,47 % N = —
III. C = 86,24 % H = 5,53 % N = —

Für die Formel $C_{23}H_{16}N_2$ berechnet, müsste sich ergeben:

C = 86,26 % H = 5 % N = 8,75 %.

Es ist daher wohl sicher, das wir es mit der Anhydrobase, dem N-Phenylbenzenyl-α-β-Naphthylendiamin zu thun haben, der folgende Constitution zukommt:

N-Phenyl-benzenyl-α-β-naphtylendiamin.



Bei dem Umkrystallisieren werden demnach der Wasserstoff der Amidogruppe und der des Aldehydrestes wegoxydiert, die Benzylidenverbindung geht in einen beständigen Körper über, wie dies auch sein Verhalten gegen Säuren und gegen Quecksilberoxyd beweist.

Das salzsaure Salz dieser Base wurde dargestellt, indem man zu der alkoholischen Lösung derselben conc. Salzsäure gab und noch kurze Zeit erhitzte. Es schied sich alsbald ein in Wasser unlöslicher, weisser flockiger Niederschlag ab, der aus Alkohol noch umkrystallisiert wurde.

Bei 110 — 120° getrocknet gaben 0,2539 gr des salzsauren Salzes 0,1025 gr · AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2H \cdot Cl$

Cl = 9,95 %

Gefunden Cl = 9,98 %.

Das schwefelsaure Salz wird durch Erhitzen des N-Phenylbenzenyl-α-β-naphtylendiamins mit verdünnter Schwefelsäure, der man etwas Alkohol zugesetzt hat, dargestellt.

Aus der schwach rosa gefärbten und blaue Fluorescenz zeigenden Lösung krystallisiert das Salz nach dem Erkalten in Gestalt feiner nur schwach braungefärbter Nädelchen aus:

0,3555 gr des schwefelsauren Salzes ergaben 0,1981 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{23}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4)$

$H_2SO_4 = 23{,}45\ ^0/_0$.

Gefunden $H_2SO_4 = 23{,}32\ ^0/_0$.

Das Platindoppelsalz, aus der heissen, nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung mit Platinchlorid dargestellt, bildet gelbe Blättchen, die sich schon nach einigem Erwärmen aus der noch warmen Lösung durch Reiben mit einem Glasstab absetzten.

Bei 110° getrocknet lieferten

0,2509 gr Platindoppelsalz

0,0467 gr Platin.

Berechnet für $(C_{23}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$

$Pt = 18{,}53\ ^0/_0$.

Gefunden für $Pt = 18{,}6\ ^0/_0$.

2. Phenyl-o-naphtylendiamin und Salicylaldehyd.

Bei diesem Versuch liess man eben so wie früher gleiche Moleküle auf einander wirken.

Giesst man zu der alkoholischen Lösung von Phenyl-o-naphtylendiamin Salicylaldehyd und erwärmt noch kurze Zeit oder bringt man andererseits die molekularen Mengen zusammen, giesst einige Tropfen absoluten Alkohol zu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung, so scheidet sich aus der gelblich roten Lösung eine ziegelrote Krystallmasse aus, zwischen der man Spuren eines gelblichweissen Körpers erkennen kann. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol erhielt man zuerst rote filzige Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 139° gefunden wurde.

Die Einwirkung des Aldehyds scheint wie bei 1. zu verlaufen.

Die so erhaltenen roten Nadeln sind in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslich.

0,1539 gr dieser Verbindung gaben 0,4620 gr Kohlensäure und 0,0778 gr Wasser.

0,1865 gr lieferten bei t = 15° und b = 746 mm Druck $13^1/_2$ ccm N.

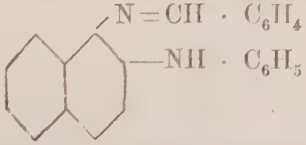
Berechnet ist für $C_{23}H_{18}N_2O$

C = 81,63 %
H = 5,32 %
N = 8,28 %.

Gefunden wurde:

C = 81,60 %
H = 5,61 %
N = 8,29 %.

Da hier nun ein ähnlicher Körper vorliegt wie bei Vorgang 1, der ebenfalls gegen Säuren unbeständig ist, indem sie den Salicylaldehyd aus ihm wieder abspalten, so geben wir dem Produkte folgende Constitutionsformel:



β-Phenyl-α-oxybenzylidennaphtylendiamin.

Diese soeben angeführten Nadeln mit der Formel $C_{23}H_{18}N_2O$ gehen durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in hellgelbe, fast weisse Blättchen über, die eine weit grössere Beständigkeit zeigen als jene; der noch vorhandene Wasserstoff der Amidogruppe und der der Aldehydgruppe wird dabei wahrscheinlich wegoxydiert. Die nunmehr erhaltenen Krystalle schmelzen bei 176° und sind in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter noch in Benzol löslich. Die hellgelben Krystalle bilden zerrieben ein weisses Pulver, das bei 110° getrocknet folgende Resultate gab:

0,1768 gr lieferten 0,5328 gr CO_2 und 0,0825 gr H_2O.

0,1735 gr gaben bei t = 15° und bei b = 734 mm Druck $12^1/_2$ ccm N.

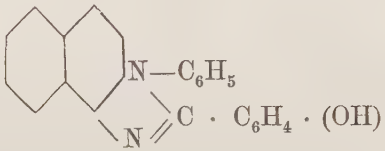
Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2O$

C = 81,14 %
H = 4,85 %
N = 8,33 %.

Gefunden ist:

C = 81,18 %
H = 5,18 %
N = 8,21 %.

Wir haben auch im vorliegenden Fall somit Resultate, die der Anhydrobase entsprechen mit der Constitution:



N-Phenyl-oxybenzenyl-α-β-naphtylendiamin.

Das salzsaure Salz dieser Base bildet feine weisse, nadelförmige Krystalle die sich nach dem Erkalten der Lösung ausscheiden, wenn man das N-Phenyloxybenzenyl-α-β-naphtylendiamin mit conc. Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit kocht. Dieses Salz ist ebenso wie dasjenige des N-Phenylbenzenyl-α-β-naphtylendiamins in Wasser unlöslich.

0,2567 gr desselben gaben 0,0963 gr AgCl

Berechnet für $(C_{23}H_{16}N_2O \cdot HCl)$

Cl = 9,53 %.

Gefunden:

Cl = 9,28 %.

Bei den nachfolgenden Condensationsprodukten von Phenyl-orthonaphtylendiamin mit Nitrobenzaldehyden wurden nur die Anhydrobasen berücksichtigt.

Phenyl-o-naphtylendiamin und o-Nitrobenzaldehyd.

Gleiche Moleküle dieser Körper wurden zusammengebracht, etwas absol. Alkohol zugefügt und auf dem

Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Minuten trat vollständige Lösung ein, die eine rötlichgelbe bis rotbraune Färbung zeigte. Aus dieser Lösung schied sich nach dem Erkalten ein rotgelber Krystallbrei ab, der besonders an den Wänden der Kölbchen mit gelben Nädelchen gemischt erschien. Zweckmässiger erschien es mir desshalb, etwas mehr Alkohol zuzugeben und längere Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die alsdann erhaltene Krystallmasse hat einen mehr einheitlichen Charakter und nach mehrfachem Umkrystallisieren bekam man sehr feine zitronengelbe, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 242° lag. In Alkohol löslich, zeigen sie darin nur geringe grünliche Fluorescenz; leichter als in Alkohol lösen sich diese Nadeln in Eisessig und Benzol, doch wurden die Krystalle aus Alkohol schöner als aus letzterem erhalten.

Im Toluolbad getrocknet lieferten:

0,1797 gr Substanz
0,4982 gr CO_2 und 0,0737 gr H_2O
0,1832 gr gaben bei t = 20° und
b = 741 mm Druck 19,4 ccm N.

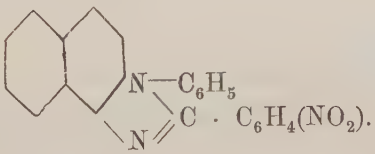
Berechnet ist für $C_{23}H_{15}N_3O_2$

C = 75,63 %
H = 4,11 %
N = 11,52 %.

Gefunden wurde:

C = 75,61 %
H = 4,55 %
N = 11,80 %.

Die Analyse stimmt mit dem Körper von der Formel $C_{23}H_{15}N_3O_2$ überein, für welchen wir folgende Constitution angeben:



N-Phenyl-o-nitrobenzenyl-α-β-naphtylendiamin.

Das Platindoppelsalz dieser Base wurde auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen alkoholischen Lösung in Form schöner goldgelber Blättchen erhalten, die sich auf Zusatz von Äther rascher und vollständig absetzten.

Dieses Doppelsalz bei 110° getrocknet enthielt in 0,1862 gr 0,0316 gr Platin.

Berechnet für $(C_{23}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

Pt = 17,07 %.

Gefunden wurde:

Pt = 16,9 7%.

Phenyl-o-naphtylendiamin und p-Nitrobenzaldehyd.

Eine etwas dunklere Krystallmasse wie die oben erwähnte Condensation lieferten gleiche Moleküle p-Nitrobenzaldehyd und Phenyl-o-naphtylendiamin. Man beobachtete dabei wiederum, wie sich goldgelbe Nadeln zu einem sternförmigen strahligen Gebilde an den Wänden der Kölbchen anlagerten. Durch längeres Erhitzen und durch öfteres Umkrystallisieren gelangte man zu schönen goldgelben, ebenfalls seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 238° lag.

Die Lösung zeigte weniger deutliche Fluroscenz als die der Benz- und Salicylaldehydcondensationen. In Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich, denn man gebraucht dazu ungefähr das zwanzigfache Volumen, in Eisessig und Benzol ist sie dagegen schon in weit geringerer Menge löslich; ebenso wird sie auch in einem Gemisch von Alkohol und Benzol leichter gelöst als in jenem.

Bei 110 — 120° getrocknet war das Resultat der Analyse folgendes:

0,1921 gr Substanz gaben:

0,5316 gr CO_2 und 0,0768 gr H_2O.

0,2080 gr Substanz gaben bei t = 14° b = 742 mm Druck 21 ccm N.

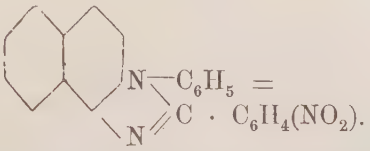
Berechnet für $C_{23}H_{15}N_3O_2$

C = 75,63 %
H = 4,11 %
N = 11,52 %.

Gefunden:

C = 75,47 %
H = 4,44 %
N = 11,60 %.

Wir bezeichnen den Körper mit N-Phenyl-p-nitrobenzenyl-α-β naphtylendiamin.



Phenyl-o-naphtylendiamin und m-Nitrobenzaldehyd.

Lässt man m-Nitrobenzaldehyd auf Phenyl-o-naphtylendiamin einwirken, indem man auf Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade gelinde erhitzt, so zeigt dieses Gemisch in Lösung ungefähr die gleiche rotbraune Färbung, wie sie bei vorher erwähnten Produkten mit o- u. p-Nitrobenzaldehyd auftritt.

Das aus dieser Lösung sich ausscheidende Condensationsprodukt bildete einen fast gelben Krystallbrei. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol kam man zu Krystallen von der Form rhombischer Tafeln, die sich in grösserer Menge an einander lagerten und die Farbe des natürlich vorkommenden Schwefels zeigten. Wie die vorher angeführten Basen ist auch diese in Schwefel- und Salzsäure etwas löslich, besser in Alkohol und Benzol, wie auch in Äther und Eisessig. Schmelzpunkt 209°.

Von dem schwefelgelben Pulver, gaben:

0,1752 gr = 0,4853 gr CO_2 und 0,0741 gr H_2O.

0,1773 gr derselben Substanz lieferten bei t = 20° und b = 743 mm Druck 18 · 3 ccm N.

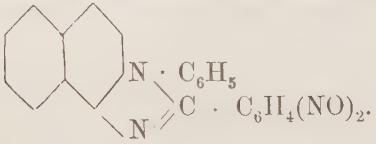
Berechnet ist:

C = 75,63 %
H = 4,11 %
N = 11,52 %.

Gefunden:

C = 75,54 %
H = 4,6 %
N = 11,60 %.

N-Phenyl-m-nitrobenzenyl-α-β-napthtylendiamin.



Formaldehyd und Phenyl-o-naphtylendiamin.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd in 40 %iger wässeriger Lösung auf Phenyl-o-naphtylendiamin bei Zusatz etwas absoluten Alkohols erhielt man durch Erwärmen auf dem Wasserbade nach der völligen Lösung des Diamins eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, die schön grüne Fluorescenz zeigte. Weder durch weiteres Erwärmen noch durch längeres Stehen gelangte man zu einem festen Körper; es schied sich vielmehr aus dem erwähnten Gemische auf Zusatz von Wasser ein dickes dunkelbraunes Öl ab. Es wurde in Äther aufgenommen und mit K_2CO_3 getrocknet. Trotz mehrfacher Versuche, es zum Erstarren zu bringen, erhielt man jedoch nur eine zähe, syrupartige Masse. Es musste daher von einer Analysierung dieses Produktes Abstand genommen werden.

Phenyl-o-naphtylendiamin und Cuminol (Isopropylbenzaldehyd).

Nur sehr wenig anders als bei den früher angegebenen Condensationen gestaltete es sich mit dem Cuminol.

Während dort sich schon nach einigen Erwärmen oder alsbald nach dem Erkalten des zusammengebrachten Gemisches die festen Körper ausschieden, erhielt man hier erst nach zweitägigem Stehen aus der braunroten, gleichfalls grüne Fluorescenz zeigenden Lösung, eine graubraune krystallisierte Masse.

Bei der Anwendung unreinen Cuminols gelangte man zu einem braunen Öl, das durch Reinigung nach längerem Stehen in denselben festen Körper überging. Es ist dabei zu erwähnen, dass der Cuminolgeruch bei diesem Versuch noch deutlich wahrzunehmen war, während er bei jenem fast vollständig verschwunden war. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gelangte man zu dünntafeligen gelben, bräunlich schimmernden Krystallformen, die unter dem Mikroskop als sechsseitige über und aneinander gelagerte Blättchen erscheinen. In Alkohol sind sie leicht löslich und zeigen im Unterschiede zum Reaktionsgemisch, blaue Fluorescenz; ebenso ist der Körper in Äther und Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Sein Schmelzpunkt wurde bei 136° gefunden.

Die zerriebenen Krystalle bilden ein hellbraunes Pulver, dessen Analyse folgende Werte gab:

0,1548 gr Substanz lieferten:
0,5022 gr CO_2 und 0,0913 gr H_2O.

Aus 0,1583 gr erhielt man bei $t = 20°$ und $b = 738$ mm Druck 11,5 ccm N.

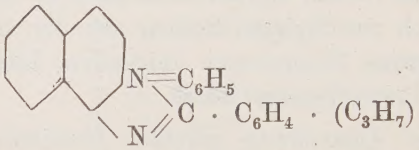
Berechnet ist für $C_{26}H_{22}N_2$

C = 86,16 %
H = 6,04 %
N = 7,69 %

Gefunden:

C = 85,9 %
H = 6,35 %
N = 7,71 %.

Dieses N-Phenyl-isopropylbenzenyl α-β-naphtylendiamin entspricht den anderen Basen und hat die Formel:



Weiter lies man noch gleiche Moleküle Oxalsäure und Pikrinsäure mit Phenyl-o-naphtylendiamin zusammentreten.

Bei der Einwirkung der ersteren indem man sowohl die Oxalsäure als auch das Phenyl-o-naphtylendiamin in Alkohol löste, zusammengoss und noch einige Zeit erhitzte, erhielt man eine tief blauviolette Lösung.

Es schied sich nach mehrstündigem Stehen zunächst etwas Oxalsäure ab. Aus dem Filtrat gewann man nach dem Verdampfen des Alkohols einen blauschwarzen glasig, harzigen Rückstand, der fest an den Wänden der Gefässe anhaftete.

Im Wasser und Äther unlöslich, ist er in Alkohol mit der oben erwähnten violetten Farbe leicht löslich.

Lässt man in der gleichen Weise, wie oben angegeben, Pikrinsäure auf Phenyl-o-naphtylendiamin einwirken, so erhält man eine braune bis braunrote Lösung, aus der sich allmählich ein braunes Pulver abschied. Dasselbe ist in Äther unlöslich, in Wasser etwas und in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Beide Produkte wurden aus Alkohol umkrystallisiert, doch führten verschiedene Analysen zu keinem bestimmten Resultat.

Zum Schlusse verfehle ich nicht meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. O. Fischer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Anfertigung vorliegender Arbeit zu Teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.